

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2004年12月29日 (29.12.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/113477 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: C10M 133/38, 133/02, 133/52, 133/58, 139/00 // (C10M 133/02, 133:16, 133:38) (C10M 133/52, 133:56, 133:58), C10N 20:04, 30:00, 40:04, 60:14

(74)代理人: 大谷保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2004/009230

(22)国際出願日:

2004年6月23日 (23.06.2004)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2003-178092 2003年6月23日 (23.06.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 甲嶋宏明 (KOSHIMA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 柳真一 (YANAGI, Shinichi) [JP/JP]; 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 成田恵一 (NARITA, Keiichi) [JP/JP]; 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 Chiba (JP). 古賀英俊 (KOGA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 Chiba (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

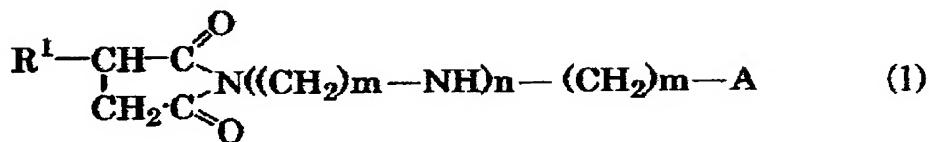
(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: LUBRICATING OIL ADDITIVE AND LUBRICATING OIL COMPOSITION

(54)発明の名称: 潤滑油添加剤及び潤滑油組成物



(57)Abstract: A lubricating oil additive which comprises either a succinimide compound represented by the following general formula (1) or a product of the boronizing of the succinimide compound, the succinimide compound being obtained by reacting (a) succinic acid substituted by C<sub>6-30</sub> alkenyl or alkyl or the anhydride of the substituted acid with (b) a polyalkylene polyamine at least 5 mol% of which has a ring structure at an end. The additive is suitable for use in the preparation of a lubricating oil composition capable of retaining anti-shudder performance for long without suffering a decrease in transmission torque volume or causing a decrease in the coefficient of friction between metals. (In the formula, R<sup>1</sup> is C<sub>6-30</sub> alkenyl or alkyl; m is an integer of 2 to 4; n is an integer of 0 to 3; and A is either a ring structure which is the same as that present at an end of the polyalkylene polyamine or a mixture of the ring structure and an amino group.)

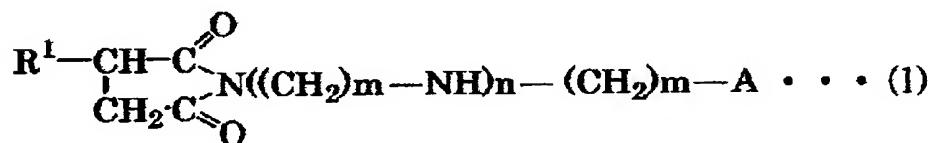
[続葉有]

WO 2004/113477 A1



(57) 要約:

(a) 炭素数6～30のアルケニル基又はアルキル基で置換されたコハク酸又はその無水物と、(b) 全体の5モル%以上が末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られる下記一般式(1)で表されるコハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物を含有してなる潤滑油添加剤は、伝達トルク容量や金属間摩擦係数を低下させることなく、シャーダー防止性能を長期間維持し得る潤滑油組成物の調製に好適である。



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数6～30のアルケニル基又はアルキル基、mは2～4の整数、nは0～3の整数を示す。Aはポリアルキレンポリアミンの末端と同じ環構造又は該環構造とアミノ基の混合である。)

## 明細書

### 潤滑油添加剤及び潤滑油組成物

#### 技術分野

本発明は潤滑油添加剤及びそれを配合してなる潤滑油組成物に関し、詳しくは、トルクコンバータ内のロックアップクラッチのシャダー寿命特性、変速クラッチの高伝達トルク容量、高い金属間摩擦係数を有する潤滑油添加剤及びそれを配合してなる潤滑油組成物に関するものである。本発明の潤滑油組成物は、耐シャダー寿命特性に優れ、高伝達トルク容量、高金属間摩擦係数を保持する、駆動系油用潤滑油組成物、自動变速機用潤滑油組成物又は無断变速機用潤滑油組成物として好適なものである。

#### 背景技術

自動車の自動变速機の多くは、トルクコンバーター、湿式クラッチ、歯車軸受及び油圧制御機構から構成される。トルクコンバーターにおいて動力伝達媒体として機能するのは自動变速機油であり、この自動变速機油を介してエンジントルクが变速機に伝達される。

近年、自動車に対する省燃費の要求は高く、变速機には動力伝達効率の向上が求められている。そのため、自動車变速機のトルクコンバーター内には燃費向上に有効なロックアップクラッチが内蔵されている。このロックアップクラッチは、自動車の走行条件に応じてエンジントルクを变速機構へ直接伝達するものであり、トルクコンバーターでの駆動と直接駆動の切り替えを最適なタイミングで行うことで、トルクコンバーターの効率を向上させることができる。

しかしながら、ロックアップクラッチを作動させると、エンジンのトル

ク変動が乗り心地を悪化させることから、低速域ではロックアップクラッチを作動させていなかった。このため、低速域においては、トルクコンバーターによるトルク伝達の際に、エンジン回転数とトランスミッション回転数との間に動力伝達ロスが生じていた。この動力伝達ロスを低減し、燃費を向上させるために、最近では、低速域においてロックアップクラッチを作動させても、エンジンのトルク変動を吸収するスリップ制御方式が導入されている。しかしながら、スリップ制御の場合、ロックアップクラッチ摩擦面において、シャダーと呼ばれる車体異常振動が発生するという問題が生じる。シャダー発生防止のためには、すべり速度の増加に伴って摩擦係数が高くなるように、 $\mu - V$ 特性 ( $\mu$  ; 摩擦係数、V ; すべり速度) を改良した、シャダー防止性能に優れた潤滑油組成物が求められている。

さらに、変速機は湿式クラッチを備えており、変速クラッチの摩擦特性が悪いと、変速ショックを生じることになる。そこで、変速ショックを低減するために、良好な摩擦特性を有する潤滑油組成物が求められている。

シャダー防止性能や摩擦特性を向上させるために、従来、摩擦調整剤として、リン酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル及びアミン類が用いられているが、摩擦調整剤を多量に添加すると摩擦係数が低下し、伝達トルクが容量が不十分になる。このため、伝達トルク容量を低下させることなく、シャダー防止機能を維持できる変速機用潤滑油の開発が要望されている。

自動変速機には、トルクコンバータ内のステーター、変速クラッチにワンウェイクラッチを用いている場合が多い。ワンウェイクラッチは、内蔵した球やコロの金属間摩擦力によって固定され、回転方向と逆方向の回転を防止している。摩擦調整剤を多量に添加すると、摩擦係数が低下し、ワンウェイクラッチが滑る恐れがある。したがって、金属間摩擦係数を保持する変速機用潤滑油が必要である。

自動変速機用潤滑油組成物として、例えば、スリップ制御機構を備えた自動車用変速機において、低速域でロックアップ機構を作動させてもシャダー振動防止性を改善し得る、炭素数5以上の炭化水素基を有するビスイミド化合物を含む組成物が開示されている（例えば、特開平9-202890号公報参照）。また、低速域でシャダー振動防止性を維持し、クラッチの剥離を防止し得る、炭素数8～30の炭化水素基を有するビスイミド化合物と、ホウ素変性された無灰分分散剤を含む潤滑油組成物が開示されている（例えば、特開2001-288489号公報参照）。さらに、低速域でシャダー振動防止性を維持し、湿式クラッチの高トルク容量と良好な変速域を示す、炭素数8～30の炭化水素基を有するビスイミド及びモノイミドを含む潤滑油組成物が開示されている（例えば、特開2002-105478号公報参照）。しかしながら、これらの潤滑油組成物は、安定性が十分ではないので、シャダー防止性能の維持にも限界がある。したがって、さらなるシャダー振動防止性を維持し得る潤滑油添加剤及び潤滑油組成物が切望されている。

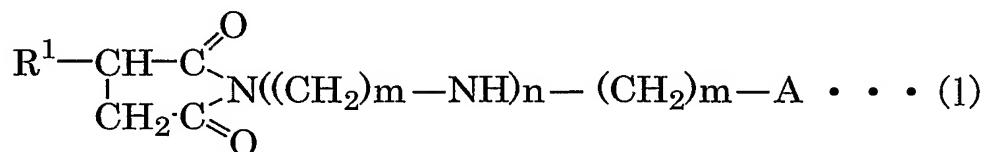
### 発明の開示

本発明は、上記状況下になされたものであり、伝達トルク容量や金属間摩擦係数を低下させることなく、シャダー防止性能を長期間維持し得る潤滑油組成物を調製できる潤滑油添加剤、及びこの潤滑油添加剤を配合してなる潤滑油組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、特定のコハク酸又はその無水物と、特定のポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られるコハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物を含有してなる潤滑油添加剤により、上記目的を達成し得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

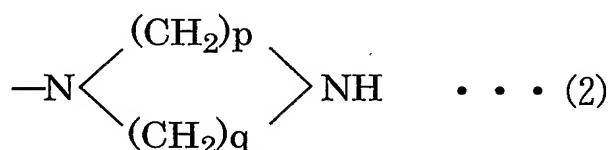
1. (a) 炭素数 6 ~ 30 のアルケニル基又はアルキル基で置換されたコハク酸又はその無水物と、(b) 全体の 5 モル%以上が末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られる下記一般式 (1)



(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 6 ~ 30 のアルケニル基又はアルキル基、 $m$  は 2 ~ 4 の整数、 $n$  は 0 ~ 3 の整数を示す。 $\text{A}$  はポリアルキレンポリアミンの末端と同じ環構造又は該環構造とアミノ基の混合である。)

で表されるコハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物を含有してなる潤滑油添加剤。

2. 末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンの環構造が、下記一般式 (2)



(式中、 $p$  及び  $q$  は、それぞれ 2 ~ 4 の整数を示す。)

で表される環構造である上記 1 の潤滑油添加剤。

3. 末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンが、アミノエチルヒペラジンである上記 1 の潤滑油添加剤。

4. 末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンが、ポリアルキレンポリアミン全体の 10 ~ 100 モル%である上記 1 の潤滑油添加剤。

5. 末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンが、ポリアルキ

ンポリアミン全体の 20 ~ 100 モル% である上記 4 の潤滑油添加剤。

6. コハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物が、炭素数 6 ~ 30 の直鎖アルケニル基若しくは直鎖アルキル基の末端部分又は中間部分が結合したものである上記 1 の潤滑油添加剤。

7. さらに、数平均分子量が 500 ~ 5000 の、アルケニル基又はアルキル基で置換されたコハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物を含有するものである上記 1 の潤滑油添加剤。

8. 上記 1 ~ 7 のいずれかの潤滑油添加剤を配合してなる潤滑油組成物。

9. 潤滑油組成物が、駆動系用潤滑油組成物である上記 8 の潤滑油組成物。

10. 潤滑油組成物が、自動変速機用潤滑油組成物又は無段変速機用潤滑油組成物である上記 8 の潤滑油組成物。

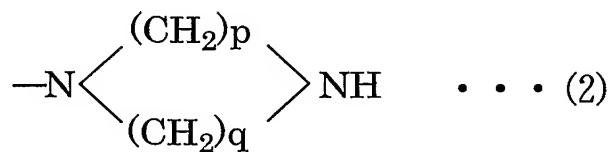
#### 発明を実施するための最良の形態

本発明で用いるコハク酸イミド化合物は、(a) 炭素数 6 ~ 30 のアルケニル基又はアルキル基で置換されたコハク酸又はその無水物、すなわち、アルケニルコハク酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸無水物又はアルキルコハク酸無水物と、(b) 全体の 5 モル% 以上が末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンとの反応物である。(a) 成分において、アルケニル基又はアルキル基の炭素数が 6 未満であると、上記反応物であるコハク酸イミド化合物、あるいはコハク酸イミド化合物のホウ素化物が潤滑油基油などに十分に溶解しないことがある。また、アルケニル基又はアルキル基の炭素数が 6 未満又は 30 を超えると、十分な耐シャダー寿命特性を有する化合物を得ることができない。好ましくは炭素数 12 ~ 24 のアルケニル基又はアルキル基である。炭素数 6 ~ 30 のアルケニル基としては、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基、テト

ラデセニル基、ヘキサデセニル基及びオクタデセニル基等が挙げられる。炭素数6～30のアルキル基としては、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、アイコシル基及びテトラコシル基等が挙げられる。アルケニル基又はアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状であってもよいが、好ましくは炭素数6～30の直鎖状のアルケニル基又はアルキル基であり、より好ましくは炭素数12～24の直鎖状のアルケニル基又はアルキル基である。

(b) 成分のポリアルキレンポリアミンは、その全体が末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンであってもよく、末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンと、末端に環構造を持たないポリアルキレンポリアミンとの混合物であってもよい。末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンの割合が5モル%未満であると、生成するアルケニルコハク酸イミド化合物の、潤滑油基油等の油への溶解性が著しく劣つくるとともに、本発明の目的である、耐熱性、酸化安定性及びシャダー防止性能が不十分になる。潤滑油基油等の油への溶解性、耐熱性、酸化安定性及びシャダー防止性能をより向上させるために、末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンの割合は、10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましい。

末端に環構造を有するポリアルキレンアミンの環構造としては、下記一般式(2)



(式中、p及びqは、それぞれ2～4の整数を示す。)

で表されるものが好ましい。これらのうちp及びqのいずれも2であるもの、すなわちピペラジニル基が特に好ましい。末端に環構造を有するポリ

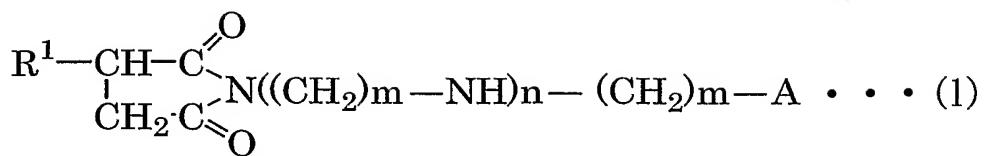
アルキレンポリアミンの代表例としては、例えば、アミノエチルピペラジン、アミノプロピルピペラジン、アミノブチルピペラジン、アミノ（ジエチルジアミノ）ピペラジン、アミノ（ジプロピルジアミノ）ピペラジンなど、末端にピペラジニル構造を有するアミノアルキルピペラジンが挙げられる。これらの中でも、入手が容易である点でアミノエチルピペラジンが好ましい。一方、末端に環構造を持たないポリアルレキンポリアミンとしては、環構造を持たない非環構造のポリアルキレンポリアミンと、末端以外の箇所に環構造を有するポリアルキレンポリアミンがある。非環構造のポリアルキレンポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどが挙げられる。末端以外の箇所に環構造を有するポリアルキレンポリアミンとしては、ジ（アミノエチル）ピペラジン、ジ（アミノプロピル）ピペラジンなどのジ（アミノアルキル）ピペラジンなどが挙げられる。

本発明で用いるコハク酸イミド化合物は、上記（a）成分と（b）成分を、モル比（a）：（b）＝1：10～10：1の割合で、好ましくは、1：2～2：1の割合で反応させて得られる。反応温度については、約50～250℃、好ましくは140～200℃、反応圧力については、好ましくは0.1～1MPa（G）、反応時間については、好ましくは1～10時間である。

溶媒は特に必要ないが、使用してもよい。その溶媒はトルエン、キシレンを始め沸点が140～150℃のものが好ましい。

溶媒を使用する場合の原料濃度は、特に制限はなく、飽和溶解度までを採用することができるが、好ましくは0.1～10モル／リットルである。

このような反応により、下記一般式（1）



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数6～30のアルケニル基又はアルキル基、 $m$ は2～4の整数、 $n$ は0～3の整数を示す。 $\text{A}$ はポリアルキレンポリアミンの末端と同じ環構造又は該環構造とアミノ基の混合である。)

で表されるコハク酸イミド化合物を得ることができる。上記ポリアルキレンポリアミンとして末端に環構造を有するものを100モル%用いた場合、得られるコハク酸イミド化合物は、 $\text{A}$ が環構造のもののみである。例えば、上記一般式(2)で表される環構造を末端に有するポリアルキレンポリアミンを用いた場合、 $\text{A}$ は上記一般式(2)の環構造となる。また、上記ポリアルキレンポリアミンが、末端に環構造を有するものと、末端に環構造を持たないものとの混合である場合、得られるコハク酸イミド化合物は、 $\text{A}$ が環構造のものアミノ基のものとの混合物である。

$\text{R}^1$ としては、上述した6～30のアルケニル基及びアルキル基と同様のものを挙げることができ、直鎖状のアルケニル基又は直鎖状のアルキル基が好ましい。直鎖状のアルケニル基又は直鎖状のアルキル基は、その末端部分が炭素と結合していてもよく、中間部分が炭素と結合していてもよい。 $m$ は2～4の整数であり、 $m$ が4より大きいと、耐シャダー寿命及びトルク容量が低下するおそれがある。 $n$ は0～3の整数であり、 $n$ が3より大きいと、耐熱性、酸化安定性、耐シャダー寿命及びトルク容量の低下が引き起こされるだけでなく、コハク酸イミド化合物の極性が大きくなりすぎて潤滑油基油などに十分に溶解しない。

本発明で用いるコハク酸イミド化合物のホウ素化物は、上記のようにして得られたコハク酸イミド化合物に(c)ホウ素含有化合物を、ポリアル

キレンポリアミンに対してモル比 1 : 0.01 ~ 1.0 の割合で、好ましくは、1 : 0.05 ~ 5 の割合で反応させて得られる。(c) のホウ素化合物としては、例えば、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸無水物、ホウ酸エステル等を挙げることができる。(c) との反応は約 50 ~ 250 °C、好ましくは 100 ~ 200 °C で行う。その反応を行うに際して溶剤、例えば炭化水素油等の有機溶剤を使用することもできる。

上記コハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物は、塩基価（塩酸法）50 mg KOH/g 以上を有し、清浄分散剤として機能する。

本発明の潤滑油添加剤は、上記コハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物 [(A) 成分] に、数平均分子量 ( $M_n$ ) が 500 ~ 5000 の、アルケニル基又はアルキル基で置換されたコハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物 [(B) 成分] を添加したものであってもよい。(B) 成分としては、上記一般式 (1) において、 $R^1$  が炭素数 30 ~ 300 のアルケニル基又はアルキル基、 $m$  が 2 ~ 4 の整数、 $n$  が 0 ~ 6 の整数、A が環構造のポリアルキレンポリアミン若しくは環構造を持たないアミノ基又はそれらの混合物及びそのホウ素化物が好ましい。(B) 成分の添加量は (A) 成分 100 質量部に対して 1000 質量部以下が好ましく、10 ~ 1000 質量部がより好ましい。(B) 成分の添加量が 1000 質量部を超えると、耐シャダー寿命及び高トルク容量の効果が低下する。

本発明の潤滑油添加剤を、潤滑油基油である鉱油や合成油に 0.1 ~ 3.0 質量% の割合で配合することにより、潤滑油組成物を調製することができる。その際の好ましい配合量は 0.1 ~ 1.0 質量% の範囲である。また、本発明の潤滑油組成物を燃料油に 0.001 ~ 1 質量% の割合で配合することにより、燃料油組成物を調製することができる。

潤滑油基油として使用する鉱油や合成油については、一般に駆動系用潤滑油の基油として用いられるものであればよく、特に制限はないが、100 °C における動粘度が 2 ~ 35 mm<sup>2</sup>/s の範囲にあるものがあるものが

好ましく、 $3 \sim 25 \text{ mm}^2/\text{s}$  の範囲にあるものがより好ましい。基油の動粘度が  $35 \text{ mm}^2/\text{s}$  より高いと燃費が悪化する可能性があり、逆に、 $2 \text{ mm}^2/\text{s}$  より低いと潤滑性能が低下したり、蒸発性が高く、オイル消費が多くなる可能性があり好ましくない。また、この基油の低温流動性の指標である流動点については特に制限はないが、通常  $-10^\circ\text{C}$  以下であることが好ましい。

このような鉱油、合成油は各種のものがあり、適宜選定すればよい。鉱油としては、例えば、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、中間基系鉱油などを挙げることができ、具体例としては、溶剤精製または水添精製による軽質ニュートラル油、中質ニュートラル油、重質ニュートラル油、ブライストックなどを挙げができる。

一方、合成油としては、例えば、ポリ  $\alpha$ -オレフィン、 $\alpha$ -オレフィンコポリマー、ポリブテン、アルキルベンゼン、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、多価アルコールエステル、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコールエステル、ポリオキシアルキレングリコールエーテルなどを挙げができる。これらの基油は、それぞれ単独で、あるいは二種以上を組み合わせて使用することができ、鉱油と合成油とを組み合わせて使用してもよい。

また、燃料油としては、ガソリン、灯油、軽油などが挙げられ、溶剤精製、水素化精製、水素化分解などのいかなる精製方法により精製したものも使用することができる。本発明の潤滑油組成物には、コハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物の効果を阻害しない範囲で潤滑油に通常配合される酸化防止剤、摩耗防止剤、他の清浄分散剤、粘度指数向上剤、流動点向上剤及びその他の添加剤を添加してもよい。

酸化防止剤としては、例えばアルキル化ジフェニルアミン、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、アルキル化- $\alpha$ -ナフチルアミンなどのアミン系酸化防止剤、2, 6-ジ- $t$ -ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-

メチレンビス（2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール）などのフェノール系酸化防止剤などが挙げられ、これは、通常0.05～2質量%の割合で使用される。

摩耗防止剤としては、M o D T P, M o D T Cなどの有機モリブデン化合物、Z n D T Pなどの有機亜鉛化合物、アルキルメルカプチルボレートなどの有機ホウ素化合物、グラファイト、二硫化モリブデン、硫化アンチモン、ホウ素化合物、ポリテトラフルオロエチレンなどの固体潤滑剤系耐摩耗剤などを挙げることができ、これらは、通常0.1～3重量%の割合で使用される。

他の清浄分散剤としては、金属系清浄剤が挙げられる。金属系清浄剤としては、例えば、カルシウムスルホネート、マグネシウムスルホネート、バリウムスルホネート、カルシウムフェネート、バリウムフェネートなどが挙げられ、これらは、通常0.1～5質量%の割合で使用される。無灰系清浄分散剤としては、例えば、コハク酸イミド系、コハク酸アミド系、ベンジルアミン系、エステル系のものなどが挙げられ、これらは、通常0.5～7質量%の割合で使用される。

粘度指数向上剤としては、例えばポリメタクリレート系、ポリイソブチレン系、エチレン-プロピレン共重合体系、スチレン-ブタジエン水添共重合体系のものなどが挙げられ、これらは、通常0.5～35質量%の割合で使用される。

本発明の潤滑油組成物は、駆動系用潤滑油組成物、自動变速機用潤滑油組成物又は無段变速機用潤滑油組成物として好適なものである。

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

#### [実施例1]

200ミリリットルセパラブルフラスコに、キシレン20ミリリットルに溶解したアミノエチルピペラジン(A E P) 12.9 g (0.1モル)

を入れ、窒素置換し 50 °C に維持した。それにキシレン 50 ミリリットルに溶解したヘキサデセニルコハク酸無水物 (HDSA) 32.4 g (0.1 モル) と 150 ニュートラル相当の鉱物油 15.0 g を十分に攪拌しながら滴下した。反応混合物は発熱により、約 80 °C に上昇した。窒素気流下脱水しながら約 150 °C で 4 時間反応させた。その後、未反応の AEP、生成水とキシレンを減圧留去し、降温して濾過した。得られたヘキサデセニルコハク酸イミドの収量は 57 g、塩基価 (塩酸法) は 93 mg KOH / g であった。

#### [実施例 2]

実施例 1において、AEP 12.9 g (0.1 モル) の代わりに、AEP 10.3 g (0.08 モル) とジエチレントリアミン (DETA) 2.1 g (0.02 モル) の混合物を使用した以外は、同様に反応を行った。得られたヘキサデセニルコハク酸イミドの収量は 57 g、塩基価は 92 mg KOH / g、全酸価は 1 mg KOH / g であった。

#### [実施例 3]

実施例 1において、AEP 12.9 g (0.1 モル) の代わりに、AEP 6.5 g (0.05 モル) と DETA 5.2 g (0.05 モル) の混合物を使用した以外は、同様に反応を行った。得られたヘキサデセニルコハク酸イミドの収量は 58 g、塩基価は 91 mg KOH / g であった。

#### [実施例 4]

実施例 1において、AEP 12.9 g (0.1 モル) の代わりに、AEP 2.6 g (0.02 モル) と DETA 8.2 g (0.08 モル) の混合物を使用した以外は、同様に反応を行った。得られたヘキサデセニルコハク酸イミドの収量は 57 g、塩基価は 92 mg KOH / g、全酸価は 1 mg KOH / g であった。

#### [実施例 5]

実施例 1において、HDSA の代わりにオクタデセニルコハク酸無水物

(ODSA) 35.2 g (0.1モル) を使用した以外は、同様に反応を行った。得られたオクタデセニルコハク酸イミドの収量は 59 g、塩基価は 89 mg KOH/g であった。

#### [実施例 6]

実施例 1において、AEP 12.9 g の代わりに、AEP 6.5 g (0.05モル) とDETA 5.2 g (0.05モル) の混合物を使用し、HDSA の代わりにオクタデセニルコハク酸無水物 (ODSA) 35.2 g (0.1モル) を使用した以外は、同様に反応を行った。得られたオクタデセニルコハク酸イミドの収量は 57 g、塩基価は 89 mg KOH/g であった。

#### [実施例 7]

実施例 1において、HDSA 32.4 g (0.1モル) の代わりにアルケニル (炭素数 20、22 及び 24 の混合) コハク酸無水物 (ASA) 40.8 g (0.1モル) を使用した以外は、同様に反応を行った。得られたアルケニルコハク酸イミドの収量は 62 g、塩基価は 85 mg KOH/g であった。

#### [実施例 8]

実施例 1において、AEP 12.9 g (0.1モル) の代わりに、AEP 6.5 g (0.05モル) とDETA 5.2 g (0.05モル) の混合物を使用し、HDSA の代わりにアルケニル (炭素数 20、22 及び 24 の混合) コハク酸無水物 (ASA) 40.8 g (0.1モル) を使用した以外は、同様に反応を行った。得られたアルケニルコハク酸イミドの収量は 62 g、塩基価は 84 mg KOH/g であった。

#### [実施例 9]

200 ミリリットルのセパラブルフラスコ中に、実施例 1で得られたヘキサデセニルコハク酸イミド 50 g とホウ酸 1.7 gを入れ、窒素気流下 150°C で 4 時間反応させた。150°C で生成水を減圧留去し、濾過した。

生成物の終了は48g、塩基価は88mg KOH/g、ホウ素量は0.5質量%であった。

#### [実施例10]

(A) 成分として、実施例1で得られたヘキサデセニルコハク酸イミドを用い、(B) 成分として、以下のようにして製造したポリブテニルコハク酸イミドを用いた。1リットルのオートクレーブ中に、ポリブテン( $M_n : 980$ ) 1100g、臭化セチル 6.4g (0.021モル)、無水マレイン酸 115g (1.2モル)を入れ、窒素置換し、240°Cで5時間反応させた。次いで、215°Cに降温し、未反応の無水マレイン酸と臭化セチルを減圧蒸留し、140°Cに降温して濾過した。得られたポリブテニルコハク酸無水物の収量は1100g、ケン化価は80mg KOH/g であった。

500ミリリットルのセパラブルフラスコ中に、得られたポリブテニルコハク酸無水物 100g、AEP 4.4g (0.034モル)、トリエチレンテトラミン (TETA) 5.0g (0.034モル) 及び鉱油 50g を入れ、窒素気流下 150°Cで2時間反応させた。反応終了後、200°Cに昇温し、未反応のAEP、TETA及び生成水を減圧留去し、140°Cに降温して濾過し、ポリブテニルコハク酸イミドを得た。収量は156g、塩基価は45mg KOH/g であった。

(A) 成分と(B) 成分とを質量で1:1に混合し、混合コハク酸イミドを得た。塩基価は68mg KOH/g であった。

#### [実施例11]

実施例1において、HDSAの代わりにオクタデセニルコハク酸無水物 (ODSA) 35.2g (0.1モル) を、AEP 12.9g (0.1モル) の代わりにAEP 4.3g (0.033モル) とDETA 3.4g (0.033モル) の混合物を使用した以外は、同様に反応を行った。得られたオクタデセニルコハク酸イミドの収量は56g、塩基価は

4.2 mg KOH/g であった。

#### [実施例 1-2]

実施例 1において、HDSA の代わりにオクタデセニルコハク酸無水物 (ODSA) 35.2 g (0.1 モル) を、AEP 12.9 g (0.1 モル) の代わりに AEP 1.8 g (0.014 モル) と DETA 4.3 g (0.042 モル) の混合物を使用した以外は、同様に反応を行った。得られたオクタデセニルコハク酸イミドの収量は 55 g、塩基価は 37 mg KOH/g であった。

#### [実施例 1-3]

実施例 1において、HDSA の代わりにアルケニル（炭素数 20、22 及び 24 の混合）コハク酸無水物 (ASA) 40.8 g (0.1 モル) を、AEP 12.9 g (0.1 モル) の代わりに AEP 1.8 g (0.014 モル) と DETA 4.3 g (0.042 モル) の混合物を使用した以外は、同様に反応を行った。得られたアルケニルコハク酸イミドの収量は 59 g、塩基価は 36 mg KOH/g であった。

#### [実施例 1-4]

200 ミリリットルのセパラブルフラスコ中に、実施例 1-3 で得られたアルケニルコハク酸イミド 50 g とホウ酸 1.7 g を入れ、窒素気流下 150°C で 4 時間反応させた。150°C で生成水を減圧留去し、濾過した。生成物の収量は 48 g、塩基価は 34 mg KOH/g、ホウ素量は 0.6 質量% であった。

#### [実施例 1-5～28]

100 ニュートラル留分の鉱油 (100N 基油) に実施例 1～9 及び 11～14 で得られたアルケニルコハク酸イミド又は実施例 10 で得られた混合コハク酸イミド 0.5 質量%、金属系清浄剤（カルシウムスルホネート）、摩耗防止剤（リン酸エステル）及び粘度指数向上剤（ポリメタクリレート）を配合し、潤滑油組成物を調製した。この潤滑油組成物の性能を

以下の試験により評価した。その結果を第1表及び第2表に示す。

<試験方法>

①自動变速機油シャダー防止性能試験

JASO M349-98に準拠し、下記条件で試験を行い、24時間毎に $\mu - V$ 特性を測定し、 $\mu$ 比 =  $(\mu_{50} - \mu_1) / (V_{50} - V_1)$ が負になる時間をシャダー防止寿命とした。ここで、 $\mu_{50}$ は回転数50 rpmのときの摩擦係数、 $\mu_1$ は回転数1 rpmのときの摩擦係数、 $V_{50}$ は回転数50 rpmのときのすべり速度（単位；m/s）、 $V_1$ は回転数1 rpmのときのすべり速度である。

試験装置：低速すべり試験機

フリクションプレート：ZDR522.0K

スチールプレート：FZ132-8-Y1

耐久試験条件：油温度；120°C、押し付け面圧；1 MPa、

速度；0.9 m/s

②自動变速機油摩擦特性試験

JASO M348-95に準拠し、下記条件で動摩擦試験と静摩擦試験を行った。動摩擦試験終了の60秒後に引きずりを開始し、引きずり開始直後の最大トルク( $\mu_s$ )と、引きずり開始から2秒後のトルク( $\mu_t$ )を測定し、試験サイクル中の最低の $\mu_t$ を伝達トルク容量とした。

試験装置：SAE. No. 2試験機

フリクションプレート：FZ127-24-Y1

スチールプレート：FZ132-8-Y1

[動摩擦試験]

慣性円板の慣性モーメント：0.343 kg · m<sup>2</sup>

試験回転数：3600 rpm

油温：100°C

押し付け荷重：785 kPa

試験サイクル：30秒／サイクル

押し付け圧力の立ち上がり時間：0.1～0.5秒

押し付け加圧時間：2秒

試験回数：5000回

[静摩擦試験]

引きずり速度：0.7m/s

油温：100°C

押し付け荷重：785kPa

試験時間：回転立ち上がり後3秒間

試験開始タイミング：動摩擦試験が終了してから60秒後に引きずり開始

試験サイクル：1, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 4000,  
5000

③LFW-1摩擦試験

下記条件で試験を行い、試験を開始してから5分後の摩擦係数を金属間摩擦係数とした。

試験装置：LFW-1摩擦試験機

リング：S10、ブロック：H60

試験条件：荷重；1130N、すべり速度；0.5m/s、

油温；100°C

[比較例1]

1リットルのオートクレーブ中に、ポリブテン(Mn : 980) 1, 100g, 臭化セチル 6.4g (0.021モル)、無水マレイン酸 115g (1.2モル)を入れ、窒素置換し、240°Cで5時間反応させた。215°Cに降温し、未反応の無水マレイン酸と臭化セチルを減圧留去し、140°Cに降温して濾過した。得られたポリブテニルコハク酸無水物の収量は1, 100g, ケン化価は80mgKOH/gであった。500ミリリットルのセパラブルフラスコ中に、得られたポリブテニルコハク酸無水物

100 g、トリエチレンテトラミン（T E T A）9.9 g（0.068モル）、鉱油50 gを入れ、窒素気流下150°Cで2時間反応させた。200°Cに昇温し未反応のT E T Aと生成水を減圧留去し、140°Cに降温して濾過した。得られたポリブテニルコハク酸イミドの収量は153 g、塩基価は44 mg KOH/gであった。

#### [比較例2]

実施例1において、A E P 1 2. 9 g（0.1モル）の代わりにD E T A 1 0. 3 g（0.1モル）を使用した以外は、同様に反応を行った。得られた生成物は、半固体状のものであり、100ニュートラル留分の鉱油（100N基油）に溶解しないものであった。

#### [比較例3～5]

100ニュートラル留分の鉱油（100N基油）に比較例1で得られたポリブテニルコハク酸イミド、市販のイソステアリン酸アミド又は市販のオレイル酸モノグリセリド0.5質量%、上記と同様の金属系清浄剤、摩耗防止剤及び粘度指数向上剤を配合し、潤滑油組成物を調製した。この潤滑油組成物の性能を上記の試験により評価した。その結果を第3表に示す。

第1表

組成(質量%)	実施例						
	15	16	17	18	19	20	21
100N 基油	90	90	90	90	90	90	90
金属系清浄剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
摩耗防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
粘度指数向上剤	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
実施例1の化合物	0.5						
実施例2の化合物		0.5					
実施例3の化合物			0.5				
実施例4の化合物				0.5			
実施例5の化合物					0.5		
実施例6の化合物						0.5	
実施例7の化合物							0.5
シャダー防止寿命 (hrs)	168	168	168	144	168	168	168
伝達トルク容量 ( $\mu$ t)	0.125	0.124	0.123	0.124	0.126	0.125	0.125
金属間摩擦係数	0.122	0.119	0.119	0.122	0.121	0.121	0.122

第2表

組成(質量%)	実施例						
	22	23	24	25	26	27	28
100N 基油	90	90	90	90	90	90	90
金属系清浄剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
摩耗防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
粘度指数向上剤	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
実施例8の化合物	0.5						
実施例9の化合物		0.5					
実施例10の化合物			0.5				
実施例11の化合物				0.5			
実施例12の化合物					0.5		
実施例13の化合物						0.5	
実施例14の化合物							0.5
シャダー防止寿命 (hrs)	168	168	144	168	168	168	168
伝達トルク容量 ( $\mu$ t)	0.124	0.124	0.124	0.126	0.126	0.126	0.126
金属間摩擦係数	0.121	0.120	0.121	0.123	0.123	0.124	0.124

第3表

組成(質量%)	比較例		
	3	4	5
100N 基油	90	90	90
金属系清浄剤	0.5	0.5	0.5
摩耗防止剤	0.5	0.5	0.5
粘度指数向上剤	8.5	8.5	8.5
比較例1の化合物	0.5		
イソステアリン酸アミド		0.5	
オレイル酸モノグリセリド			0.5
シャダー防止寿命 (hrs)	24	144	48
伝達トルク容量 ( $\mu$ t)	0.126	0.105	0.109
金属間摩擦係数	0.121	0.104	0.108

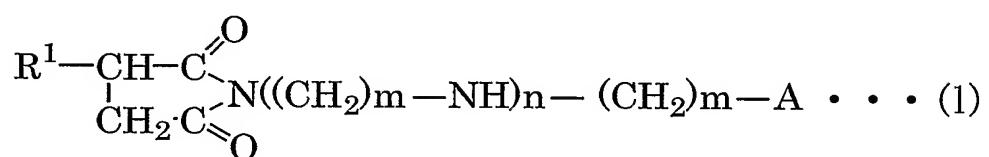
上記表に記載の実施例1～2と比較例3～5の対比により、本発明の潤滑油添加剤を含有する潤滑油組成物は、従来品（比較例3～5）よりも、低速すべり試験におけるシャダー防止寿命が長く、変速クラッチの伝達トルク容量が大きく、金属間摩擦係数も保持していることから、本発明の潤滑油添加剤は、潤滑油用添加剤として好適であることが分かる。また、本発明の潤滑油添加剤を含有する燃料油組成物も、清浄性などの優れた効果を発揮することが推定される。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、伝達トルク容量や金属間摩擦係数を低下させることなく、シャダー防止性能を長期間維持し得る潤滑油組成物を調製できる潤滑油添加剤を得ることができる。この潤滑油添加剤を配合した潤滑油組成物は、耐シャダー寿命特性に優れ、高伝達トルク容量、高金属間摩擦係数を保持する、駆動系油用潤滑油組成物、自動変速機用潤滑油組成物又は無段変速機用潤滑油組成物として好適なものである。

## 請求の範囲

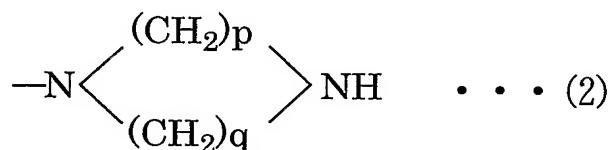
1. (a) 炭素数 6 ~ 30 のアルケニル基又はアルキル基で置換されたコハク酸又はその無水物と、(b) 全体の 5 モル%以上が末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られる下記一般式 (1)



(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 6 ~ 30 のアルケニル基又はアルキル基、 $m$  は 2 ~ 4 の整数、 $n$  は 0 ~ 3 の整数を示す。 $\text{A}$  はポリアルキレンポリアミンの末端と同じ環構造又は該環構造とアミノ基の混合である。)

で表されるコハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物を含有してなる潤滑油添加剤。

2. 末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンの環構造が、下記一般式 (2)



(式中、 $p$  及び  $q$  は、それぞれ 2 ~ 4 の整数を示す。)

で表される環構造である請求の範囲第 1 項に記載の潤滑油添加剤。

3. 末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンが、アミノエチルヒペラジンである請求の範囲第 1 項に記載の潤滑油添加剤。

4. 末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンが、ポリアルキレンポリアミン全体の 10～100 モル%である請求の範囲第 1 項に記載の潤滑油添加剤。

5. 末端に環構造を有するポリアルキレンポリアミンが、ポリアルキレンポリアミン全体の 20～100 モル%である請求の範囲第 4 項に記載の潤滑油添加剤。

6. コハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物が、炭素数 6～30 の直鎖アルケニル基若しくは直鎖アルキル基の末端部分又は中間部分が結合したものである請求の範囲第 1 項に記載の潤滑油添加剤。

7. さらに、数平均分子量が 500～5000 の、アルケニル基又はアルキル基で置換されたコハク酸イミド化合物又はそのホウ素化物を含有するものである請求の範囲第 1 項に記載の潤滑油添加剤。

8. 請求の範囲第 1 項～第 7 項のいずれかに記載の潤滑油添加剤を配合してなる潤滑油組成物。

9. 潤滑油組成物が、駆動系用潤滑油組成物である請求の範囲第 8 項に記載の潤滑油組成物。

10. 潤滑油組成物が、自動変速機用潤滑油組成物又は無段変速機用潤滑油組成物である請求の範囲第 8 項に記載の潤滑油組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009230

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C10M133/38, 133/02, 133/52, 133/58, 139/00//(C10M133/02, 133:16, 133:38) (C10M133/52, 133:56, 133:58), C10N20:04, 30:00, 40:04, 60:14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C10M133/38-133/50, 133/02, 133/16, 133/52, 133/56-133/58, 139/00, C10N20:04, 30:00, 40:04, 60:14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-345690 A (Ethyl Petroleum Additives, Ltd.), 01 December, 1992 (01.12.92), & AU 9181639 A & CA 2042232 A1 & DE 69005438 T2 & EP 451380 A1 & US 5171466 A	1-10
X	JP 3-502114 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 16 May, 1991 (16.05.91), & AU 8945034 A & BR 8907130 A & CA 2001381 A1 & DE 68912307 T2 & EP 394422 A2 & KR 146707 B1 & US 5395539 A & US 5484543 A & WO 90/04625 A2	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 August, 2004 (18.08.04)Date of mailing of the international search report  
07 September, 2004 (07.09.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP2004/009230

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 49-22388 A (Mobil Oil Corp.), 27 February, 1974 (27.02.74), & CA 977346 A & DE 2321508 A1 & FR 2182176 A1 & GB 1413902 A & US 3888773 A	1-10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C10M 133/38, 133/02, 133/52, 133/58, 139/00

//(C10M 133/02, 133:16, 133:38) (C10M 133/52, 133:56, 133:58)

C10N 20:04, 30:00, 40:04, 60:14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup>

C10M 133/38-133/50, 133/02, 133/16, 133/52, 133/56-133/58, 139/00

C10N 20:04, 30:00, 40:04, 60:14

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 4-345690 A (エチル・ペトロリアム・アディティブズ・リミテッド), 1992. 12. 01 & AU 9181639 A & CA 2042232 A1 & DE 69005438 T2 & EP 451380 A1 & US 5171466 A	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4V 9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 3-502114 A (エクソン ケミカル パテント インコーポレイテッド), 1991. 05. 16 &AU 8945034 A &BR 8907130 A &CA 2001381 A1 &DE 68912307 T2 &EP 394422 A2 &KR 146707 B1 &US 5395539 A &US 5484543 A &WO 90/04625 A2	1-10
X	J P 49-22388 A (モービル・オイル・コーポレーション), 1974. 02. 27 &CA 977346 A &DE 2321508 A1 &FR 2182176 A1 &GB 1413902 A &US 3888773 A	1-10